Zur Kenntnis der Anthrachinonderivate.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt der

Naturwissenschaftlich - Mathematischen Fakultät

der

Albert - Ludwigs - Universität

zu

Freiburg im Breisgau

von

Walter Hoffmann

aus

Berlin.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Freiburg i. Br.
Speyer & Kaerner, Universitätsbuchhandlung.
1913.

Dekan:

Prof. Dr. Gattermann.

Referent:

Prof. Dr. Gattermann.

Druck von A. Bonz' Erben in Stuttgart.

Meiner Mutter!

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545315_0050

Theoretischer Teil.

Lenhard und Bechtel[1] hatten versucht, aus dem 1-Amino-2-4-Dibromanthrachinon das 1-Rhodan-2-4-Dibromanthrachinon und daraus durch Einwirkung von alkoholischem Schwefelnatrium das Trithiopurpurin zu gewinnen. Die in dieser Richtung unternommenen Versuche waren jedoch resultatlos verlaufen.

Meine Aufgabe bestand darin, andere Wege aufzufinden, um zu dem Trithiopurpurin oder wenigstens doch zu seinen Äthern zu gelangen. Zunächst schien es mir möglich zu sein, aus den schon durch Bechtel dargestellten 1-Amino-2-4-Dithioäthern durch Diazotieren und Verkochen mit Rhodankalium die 1-Rhodan-2-4-Thioalkyläther darzustellen und durch Verseifung des Rhodanids zu den 1-Merkaptan-2-4-Dithioäthern zu gelangen. Aus diesen hätten dann durch Umsetzung mit Halogenalkylen Äther des Trithiopurpurins erhalten werden müssen. Das negative Ergebnis vieler nach dieser Richtung hin unternommenen Versuche ließ mich diesen Weg als aussichtslos erkennen.

Ich wollte alsdann auf eine zweite Weise, die mehr Erfolg zu versprechen schien, meine Aufgabe zu lösen versuchen. Durch Diazotieren der Aminogruppe im 1-Amino-2-4-Dibromanthrachinon und durch Umsetzung des gebildeten Diazosulfates mit Bromkalium bei Gegenwart von Kupferbromür beabsichtigte ich das 1-2-4-Tribromanthrachinon darzustellen. Da aber dieser Stoff

[1] Karl Bechtel, Diss. Freiburg 1912.

weder kristallisiert noch analysenrein erhalten werden konnte, versuchte ich, die ohne Zusatz von Kupferoxydulsalz und glatter verlaufende Umsetzung mit Jodkalium herbeizuführen, und erhielt so auch in befriedigender Ausbeute ein gut kristallisiertes 1-Jod-2-4-Dibromanthrachinon.

Die Schwierigkeit bei der Darstellung des 1-2-4-Tribromanthrachinons scheint zum Teil dadurch begründet zu sein, daß hierbei erst das reine, sehr schwer wieder in Lösung zu bringende Diazosulfat abgeschieden werden muß, ein Umweg, der bei der Darstellung des 1-Jod-2-4-Dibromanthrachinons vermieden werden kann.

Aus dem 1-2-4-Trihalogenanthrachinon hoffte ich nun, nach dem von den Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co. in Elberfeld angegebenen Verfahren[1], durch Einwirkung von Schwefelnatrium zum 1-2-4-Trimerkaptan oder seinen Derivaten zu gelangen. Diese Reaktion scheint jedoch besonders dann schwieriger zu verlaufen, wenn Halogenatome sowohl in α- als auch in β-Stellung vorhanden sind. War es schon beim 1-Amino-2-4-Dibromanthrachinon nicht leicht, die beiden Bromatome quantitativ durch die Sulfhydrylgruppe zu ersetzen, so war es in meinem Falle unmöglich, zu halogenfreien Produkten zu gelangen. Beim Erhitzen des 1-Jod-2-4-Dibromanthrachinons mit Schwefelnatrium in alkoholischer Lösung trat zwar nach kurzer Zeit die Bildung eines Merkaptids unter Blaufärbung der Lösung ein, doch war auch nach mehrstündigem Erhitzen, selbst im Bombenrohre unter Druck, ein quantitativer Austausch der Halogenatome nicht zu erzielen. Die aus der Merkaptidlösung durch Ansäuern oder durch Umsetzung mit Halogenalkylen gewonnenen Stoffe erwiesen sich als stark halogenhaltig und ließen sich in kristallisierter Form nicht gewinnen. Eine Änderung in dem Ergebnis trat auch

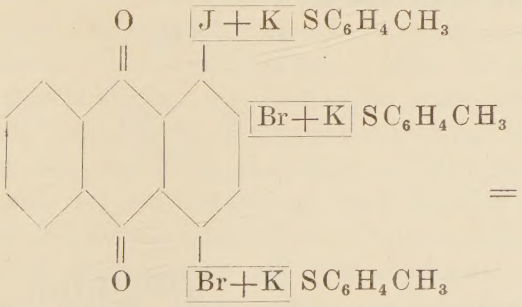
[1] D.R.P. Kl. 22 No. 204 722 und No. 206 536.

dann nicht ein, als ich an Stelle des Schwefelnatriums das stärker wirkende käufliche Schwefelkalium einwirken ließ.

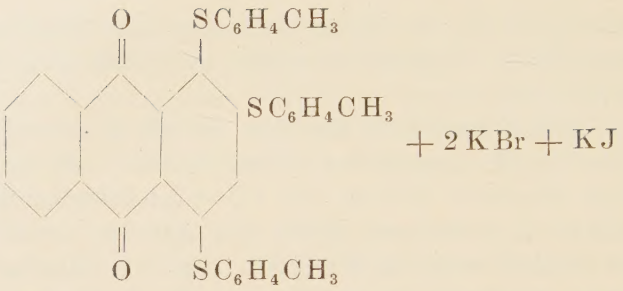
Anders verlief die Reaktion, als ich in einem Versuche frisch dargestelltes Schwefelkalium verwendete. Nach längerem Kochen des 1-Jod-2-4-Dibromanthrachinons mit der zur Hälfte mit Alkohol versetzten Schwefelkaliumlösung hatte sich eine rote Merkaptidlösung gebildet, die auf Zusatz von Jodalkylen gut kristallisierte Thioäther lieferte. Dabei wurde nun die überraschende Beobachtung gemacht, daß die in α-Stellung befindlichen Halogenatome vermutlich durch den in der Lösung noch vorhandenen Schwefelwasserstoff abgespalten worden waren. Analysen ergaben die Richtigkeit dieser Annahme, denn die gewonnenen Äther erwiesen sich identisch mit den schon von Koch[1] aus dem 2-Anthrachinonmerkaptid dargestellten Thioäthern.

In äußerst glatter Reaktion gelang es mir endlich auf eine andere Weise wenigstens Derivate des Trithiopurpurins zu erhalten. Ich kochte das 1-Jod-2-4-Dibromanthrachinon mit einer alkoholisch-alkalischen Lösung von Thiophenol und p-Thiokresol und erhielt so den Phenyl- und p-Tolyläther des Trithiopurpurins als gut kristallisierte Stoffe in fast quantitativer Ausbeute.

Die Reaktion vollzog sich im Sinne folgender Gleichung:

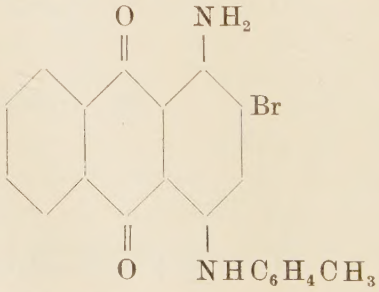


[1] Werner Koch, Diss. Freiburg 1910.



Ich wandte mich hierauf der Darstellung anderer Derivate meines Ausgangsmaterials zu.

Nach einem Patente der Elberfelder Farbenfabriken[1] vom Jahre 1900 reagieren Halogenatome des Anthrachinons mit primären aromatischen Aminen derart, daß bei der Siedetemperatur des betreffenden Amins unter Austritt von Halogenwasserstoff der Aminrest in den Kern eintritt. Als ich mein 1-Amino-2-4-Dibromanthrachinon mit p-Toluidin mehrere Stunden am Steigrohr kochte, erhielt ich einen blau gefärbten, gut kristallisierenden Stoff, in dem jedoch, wie die Analyse ergab, nur ein Bromatom durch den Toluidorest ersetzt worden war. Daß das α-Bromatom ausgetauscht worden war, wie zu erwarten war, zeigten verschiedene später beschriebene Ringschlüsse, die mit der neu gewonnenen Verbindung sich durchführen ließen. Als Umsetzungsprodukt war also das 1-Amino-2-Brom-4-p-Toluidoanthrachinon entstanden.



[1] D.R.P. Kl. 22, No. 107 730.

Dieser Stoff bildete nunmehr das Ausgangsmaterial für meine weiteren Untersuchungen, da er sich infolge der Anwesenheit des Halogenatoms den mannigfachsten Umsetzungen als zugänglich erwies. Größere Mengen dieses Stoffes wurden mir von der Direktion der Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co. in Elberfeld zur Verfügung gestellt, der ich an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank ausspreche.

Das 1-Amino-2-Brom-4-p-Toluidoanthrachinon reagiert mit Schwefelalkali unter Bildung eines blau gefärbten Merkaptids, aus dem durch Ansäuern das unbeständige und rasch in das Disulfid übergehende Merkaptan gewonnen wird. Auch dieses ist blau gefärbt. Der Eintritt der p-Toluidogruppe an Stelle des Bromatomes in die durch intensivste Farbwirkung im Anthrachinonkerne ausgezeichnete 4-Stellung hat in dem rot gefärbten 1-Amino-2-4-Dibromanthrachinon eine äußerst kräftige Vertiefung der Farbe zu reinem Blau hervorgerufen, eine Färbung, die auch bei fast allen von mir dargestellten Derivaten bestehen blieb.

Auch das 2-Merkaptan des 1-Amino-4-p-Toluidoanthrachinons ist wie alle Anthrachinonmerkaptane ein Wollfarbstoff.

Die Beobachtung, daß 2-Merkaptane im Gegensatz zu 1-Merkaptanen nur schwer auf Wolle ziehen und dort meist nur unansehnliche und technisch wenig brauchbare Färbungen hervorrufen, bestätigte sich auch bei meinem Toluidoanthrachinon. Diese Erscheinung findet ihre Erklärung durch die relativ große Beständigkeit und Unbeweglichkeit des β-Substituenten, die auch bei der oben angeführten Reduktion mit Schwefelwasserstoff, sowie bei der Einwirkung von p-Toluidin auf das 1-Amino-2-4-Dibromanthrachinon deutlich zutage trat. Bei einem Färbeversuch mit dem Merkaptan meines Ausgangsmaterials konnte auch nach längerem Erhitzen eines Stückes Wollstoff im Farbbade und nach-

folgende Behandlung mit Wasserstoffsuperoxyd nur eine schmutzigblaue und ungleichmäßige Ausfärbung erzielt werden.

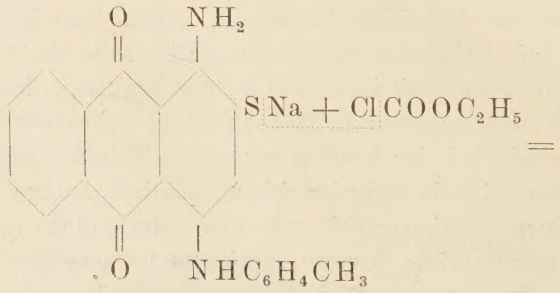
Merkaptidlösungen des Anthrachinons reagieren im allgemeinen ohne Schwierigkeit mit Stoffen, die leicht bewegliche Halogenatome enthalten. Die Merkaptidlösung meines p-Toluidoanthrachinons zeichnete sich durch eine besonders große Reaktionsfähigkeit aus und die durch Umsetzung mit ihr gewonnenen Stoffe zeigten meist schon als Rohprodukte kristallinische Beschaffenheit.

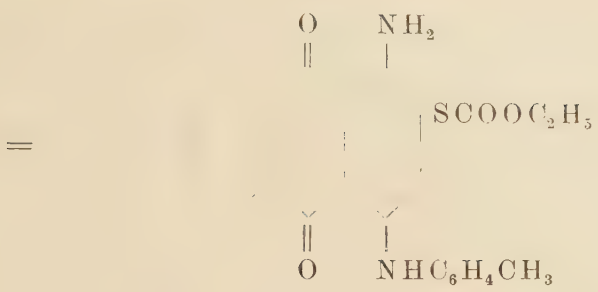
Ich erhielt durch Einwirkung von Jodmethyl und Jodäthyl auf die alkoholische Merkaptidlösung meines Ausgangsmaterials in befriedigender Ausbeute gut kristallisierende Thioäther, die ich durch Einführung des Benzoylrestes in die Aminogruppe näher charakterisierte.

In derselben Weise wie Alkyljodid reagierten Benzylchlorid und Dinitrochlorbenzol mit meinem Merkaptid unter Bildung eines Benzyl- und Dinitrophenyläthers.

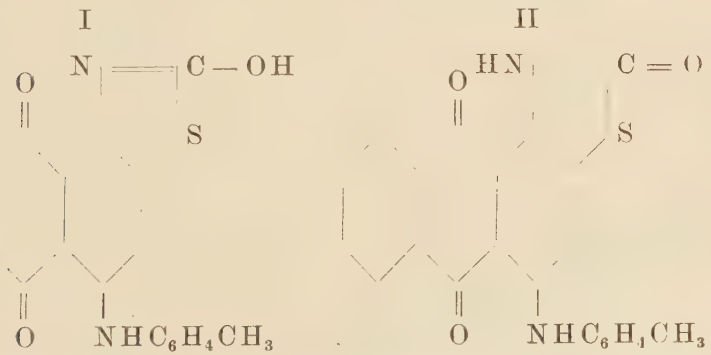
Den Thio-p-Tolyläther konnte ich durch Kochen meines Ausgangsmaterials mit p-Thiokresol in alkoholisch-alkalischer Lösung gewinnen, ebenso mit Thiophenol den entsprechenden Thiophenyläther.

Den 2-Thiokohlensäureester des 1-Amino-4-p-Toluidoanthrachinons stellte ich dar durch Einwirkung von Chlorkohlensäureester auf die kalte Merkaptidlösung.





Aus ihm entstand beim Kochen mit Eisessig unter Wasserabspaltung ein Kondensationsprodukt analoger Zusammensetzung wie das von Möller[1] auf die gleiche Weise aus dem 1-Aminoanthrachinon-2-Merkaptid erhaltene. Für diesen Stoff läßt sich die Existenz zweier tautomerer Formen erwarten, nämlich die eines Oxythiazols (I) und die eines Thiazolons (II) von folgender Konstitution:

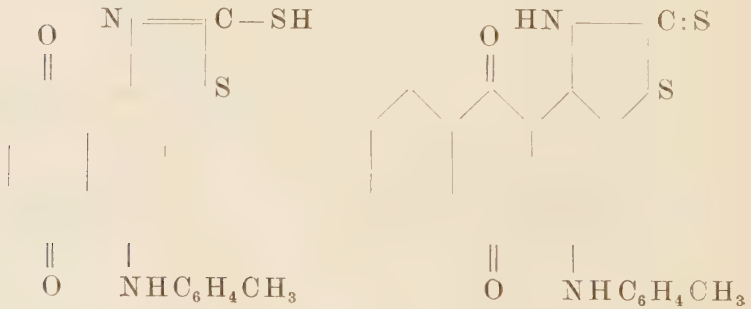


Für die Anwesenheit der letztgenannten Verbindung spricht besonders ihre Eigenschaft in alkoholischem Kali schwer löslich zu sein, eine Erscheinung, die auch schon Möller veranlaßte, für sein Produkt die Thiazolonformel aufzustellen. Für diese Annahme ist es mir gelungen auch einen exakten Beweis zu erbringen.

[1] Fritz Möller, Diss. Freiburg 1911.

Wie Claasz[1] gezeigt hat, entstehen Thiazolone aus Orthoamidomerkaptanen durch die Einwirkung von Phosgen. Zur Darstellung des p-Toluidoanthrachinonthiazolons leitete ich Phosgen in die gut gekühlte Merkaptidlösung und erhielt dadurch die erhoffte Verbindung in glatter Reaktion. Dem so gewonnenen Stoffe kann gemäß seiner Entstehungsweise nur die oben (II) angegebene Formel zukommen, und da die Bestimmung des Schmelzpunktes wie der Löslichkeit Resultate förderte, die vollkommen identisch waren mit den bei dem Thiokohlensäureprodukte beobachteten, so fand meine Annahme ihre Bestätigung.

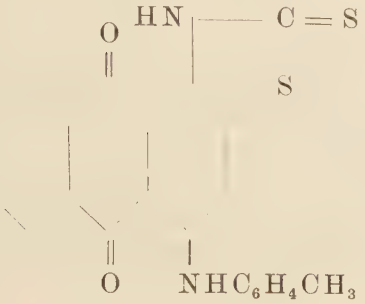
Ein ähnlicher Fall von Tautomerie scheint auch bei dem durch Erhitzen der 1-Amino-4-p-Toluidoanthrachinon-2-Merkaptidlösung mit Schwefelkohlenstoff im Bombenrohr hergestellten p-Toluidoanthrachinon-Thiazolmerkaptan vorzuliegen.



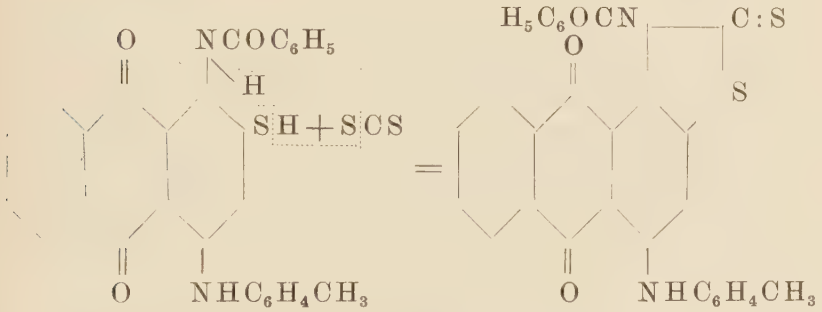
Während es also Möller gelang, durch Behandlung seines aus dem 1-Amino-2-Kaliummerkaptid hergestellten Thiazolmerkaptans mit alkoholischem Kali das Kaliumsalz zu erhalten, blieb der gleiche Versuch bei der von mir dargestellten Verbindung ohne Erfolg, so daß auch hier der Schluß berechtigt erscheint, daß in

[1] B. 45, 1015.

dem entstandenen Produkt die Thiokarbonylverbindung vorliegt.

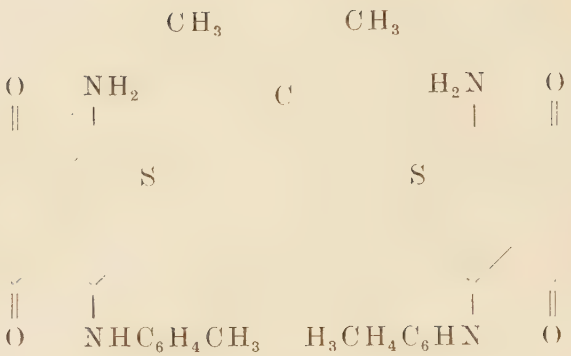


Versuche, das Wasserstoffatom der Imidogruppe durch den Benzoylrest zu ersetzen, sind mir mißlungen. Auch meine Absicht, im Sinne folgenden Reaktionsschemas



die Benzoylverbindung des Thiazols dadurch zu gewinnen, daß ich vom 1-Benzoylamido-2-Merkaptan-4-p-Toluidoanthrachinon ausgehend durch Erhitzen mit Schwefelkohlenstoff den Thiazolringschluß herbeizuführen suchte, mußte ich als unausführbar aufgeben.

Das Dimethylmerkaptol des 4-p-Toluidoanthrachinons konnte ich durch Kondensation meiner Merkaptidlösung mit Aceton darstellen. Ich erhielt so einen schwarz gefärbten Stoff, der nur schwer in kristallisierter Form zu erhalten war.



Wie ich schon eingangs erwähnt habe, teilt auch das 1-Amino-4-p-Toluido-2-Merkaptan die Eigenschaft aller Anthrachinonmerkaptide, durch Einwirkung von Oxydationsmitteln leicht in das zugehörige Disulfid überzugehen.

Eine Notiz in Beilsteins Handbuch[1] weist darauf hin, daß Disulfide der Benzolreihe beim Erhitzen auf höhere Temperaturen in Monosulfide und freien Schwefel übergehen. Hinsberg[2] hat diese Versuche wieder aufgenommen und ist durch seine Versuche mit Disulfiden der Benzol- und Naphtalinreihe zu der Annahme gekommen, daß die Disulfide, entgegen der Anschauung Beilsteins, nach dem Schema

$$2\,\mathrm{Ar\,S_2\,Ar} = \mathrm{Ar\,S\,Ar} + \mathrm{Ar\,S_3\,Ar}$$

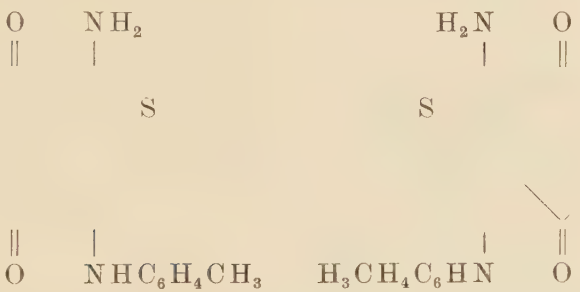
in Mono- und Trisulfide übergehen.

Lenhard und Bechtel[3] haben nun das Verhalten einiger Disulfide der Anthrachinonreihe bei hohen Temperaturen untersucht und festgestellt, daß die Disulfide der nichtsubstituierten Anthrachinone außerordentlich beständig sind, daß dagegen einige substituierte Disulfide beim Erhitzen auf höhere Temperaturen in Mono-

[1] III. Aufl., Bd. II, 815.
[2] B. 43, 1874.
[3] Karl Bechtel, Diss. Freiburg 1912.

sulfide, unter Abspaltung von Schwefel, sich umwandeln, also eine Veränderung nach der von Beilstein festgestellten Richtung erleiden.

Ich habe nun das 1-Amino-4-p-Toluidoanthrachinon-2-2'-Disulfid eingehend untersucht und sowohl in Lösungsmitteln als auch ohne solche das Produkt im Bombenrohr bis zu 210° erhitzt und konnte durch sehr viele angestellte Versuche feststellen, daß das vorliegende Disulfid gegen hohe Temperaturen außerordentlich beständig ist und keinerlei Veränderung erleidet.



In Folgendem gebe ich eine Übersicht über die aus meiner Arbeit hervorgegangenen Stoffe:

Tabelle.

Ausgangsmaterial: 1-Amino-2-4-Dibromanthrachinon F.P. 226°.

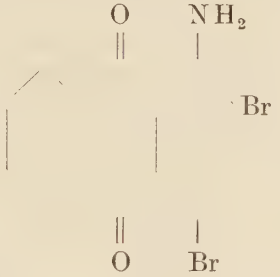
Versuch zur Darstellung des 1-2-4-Tribromanthrachinons.

1. 1-Monobenzoylamino-2-4-Dibromanthrachinon F.P. 222°.
2. 1-Diacetylamino-2-4-Dibromanthrachinon F.P. 183°.
3. 1-Jod-2-4-Dibromanthrachinon F.P. 173°.
4. 1-2-4-p-Tolyläther des Trithiopurpurins F.P. 218°.
5. 1-2-4-Phenyläther des Trithiopurpurins F.P. 179°.

6. 1-Amino-2-Brom-4-p-Toluidoanthrachinon F.P. 230°.
7. 1-Monobenzoylamino-2-Brom-4-p-Toluidoanthrachinon F.P. 259°.
8. 1-Amino-2-Natriummerkaptid des 4-p-Toluidoanthrachinons.
9. 2-Merkaptan des 1-Amino-4-p-Toluidoanthrachinons F.P. 268°.
10. 2-Thiomethyläther des 1-Amino-4-p-Toluidoanthrachinons F.P. 225°.
11. 2-Thiomethyläther des 1-Monobenzoylamino-4-p-Toluidoanthrachinons F.P. 252°.
12. 2-Thioäthyläther des 1-Amino-4-p-Toluidoanthrachinons F.P. 178°.
13. 2-Thioäthyläther des 1-Monobenzoylamino-4-p-Toluidoanthrachinons F.P. 235°.
14. 2-Thiobenzyläther des 1-Amino-4-p-Toluidoanthrachinons F.P. 180°.
15. 2-Thio-Dinitrophenyläther des 1-Amino-4-p-Toluidoanthrachinons F.P. 180,5°.
16. 2-Thiotolyläther des 1-Amino-4-p-Toluidoanthrachinons F.P. 182°.
17. 2-Thiophenyläther das 1-Amino-4-p-Toluidoanthrachinons F.P. 164°.
18. 2-Thiokohlensäureester des 1-Amino-4-p-Toluidoanthrachinons F.P. 142°.
19. 1-2-Thiazolon des 4-p-Toluidoanthrachinons F.P. 253°.
20. Thiazolmerkaptan des 4-p-Toluidoanthrachinons F.P. 259°.
21. 2-Dimethylmerkaptol des 1-Amino-4-p-Toluidoanthrachinons F.P. 202°.
22. Disulfid des 1-Amino-4-p-Toluidoanthrachinons F.P. 282°.

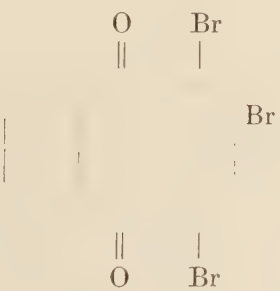
Experimenteller Teil.

Ausgangsmaterial: 1-Amino-2-4-Dibromanthrachinon.



Das mir von den Elberfelder Farbwerken überlassene Rohprodukt stellt ein hellrotes Pulver dar, das aus Pyridin, Eisessig oder Nitrobenzol umkristallisiert, blutrote Nadeln, die bei 226° schmelzen, bildet.

Versuch zur Darstellung des 1-2-4-Tribromanthrachinons.



4 g 1-Amino-2-4-Dibromanthrachinon werden in 30 ccm konzentrierter Schwefelsäure gelöst und unter Eiskühlung mit 15 ccm 10%iger Nitrosylschwefelsäure versetzt. Nach wenigen Stunden ist die Diazotierung beendet. Durch Aufgießen auf Eis scheidet sich das Diazosulfat ab. Nach dem Absaugen auf der Nutsche wird das schwer lösliche Produkt durch viel Wasser in Lösung gebracht. Nach abermaligem Filtrieren wird die hellgelbe Diazosulfatlösung in eine Auflösung von 2 g Kupferbromür in Bromwasserstoffsäure eingegossen und hierauf kurz aufgekocht. Das in braunen Flocken ausfallende Produkt wird mit Alkohol und Äther gewaschen und durch öfteres Aufnehmen in Eisessig gereinigt. Analysenreines oder kristallisiertes Material konnte ich aus dem bei 170° schmelzenden Rohprodukt nicht isolieren.

Analyse.

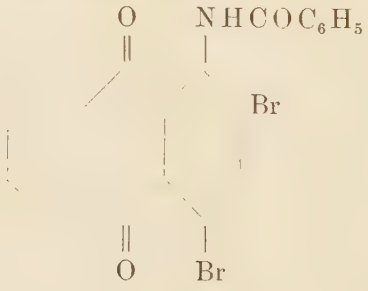
1. 0,1558 g Subst. ergaben 0,1963 g AgBr
2. 0,1460 g „ „ 0,1809 g AgBr.

Berechnet: Gefunden:

$C_{14}H_5O_2Br_3 = 444{,}80$

Br = 53,90% 1. 53,62% Br
2. 52,73% Br.

1-Monobenzoylamino-2-4-Dibromanthrachinon.



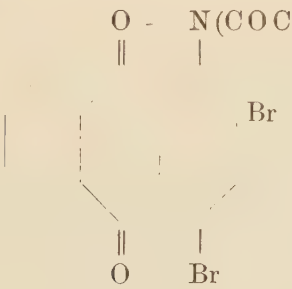
2 g 1-Amino-2-4-Dibromanthrachinon werden mit 30 ccm Benzoylchlorid kurz aufgekocht. Nach dem Erkalten der entstandenen Lösung wird das Benzoylprodukt durch Zusatz von Alkohol in Form kleiner, gelber Nadeln gefällt. Durch Umkristallisieren aus viel Alkohol wird ein bei 222° schmelzendes reines Produkt gewonnen.

Analyse.

1. 0,1247 g Subst. ergaben 0,0964 g AgBr
2. 0,1529 g „ „ 0,1183 g AgBr.

Berechnet:	Gefunden:
$C_{21}H_{11}O_3NBr_2 = 484{,}94$	
Br = 32,96 %	1. 32,90 %
	2. 32,93 %.

1-Diacetylamino-2-4-Dibromanthrachinon.



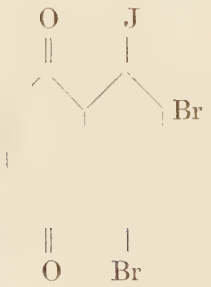
4 g 1-Amino-2-4-Dibromanthrachinon werden mit 60 ccm Essigsäureanhydrid zwei bis drei Stunden am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt, wobei die Flüssigkeit schließlich eine dunkelbraune Färbung annimmt. Nach dem Erkalten wird das Umsetzungsprodukt mit Wasser ausgefällt. Nach zweimaligem Kristallisieren aus Eisessig ist das Diacetylprodukt analysenrein geworden, bildet gelbbraune Nadeln und schmilzt bei 183°.

Analyse.

1. 0,1650 g Subst. ergaben 0,1332 g AgBr
2. 0,1543 g „ „ 0,1251 g AgBr.

Berechnet:	Gefunden:
$C_{18}H_{11}O_4NBr_2 = 464{,}94$	
Br = 34,38 %	1. 34.35 %
	2. 34,50 %.

1-Jod-2-4-Dibromanthrachinon.



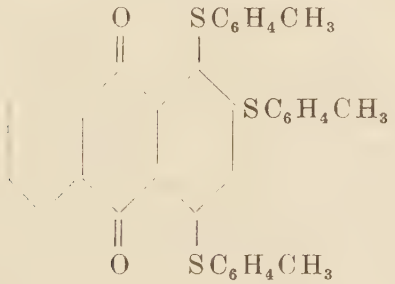
Die durch Diazotieren von 3 g 1-Amino-2-4-Dibromanthrachinon erhaltene Lösung des Diazosulfats in konzentrierter Schwefelsäure wird wegen der Schwerlöslichkeit dieses Stoffes in Wasser direkt in eine Auflösung von 5 g Jodkalium in 300 ccm Wasser gegossen, das Reaktionsgemisch längere Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, das sogleich sich ausscheidende braune Reaktiosprodukt nach dem Erkalten der Flüssigkeit abfiltriert und mit viel Alkohol und Äther gewaschen. Es bildet, aus viel Eisessig, Nitrobenzol oder Trichloräthylen umkristallisiert, lange, gelbrote Nadeln, die bei 173° schmelzen.

Analyse.

1. 0,1503 g Subst. ergaben 0,1862 g $AgJ + 2AgBr$
2. 0,1428 g „ „ 0,1768 g „

Berechnet:	Gefunden:
$C_{14}H_5O_2Br_2J = 491{,}80$	
$J + 2Br$: 58,31 %	1. 58,16 %
	2. 58,12 %.

1-2-4-p-Tolyläther des Trithiopurpurins.



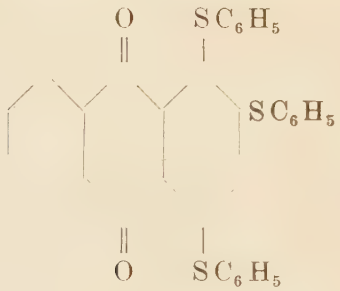
2,5 g 1-Jod-2-4-Dibromanthrachinon werden mit einer Lösung von 1 g Ätzkali und 1,5 g p-Thiokresol in 100 ccm Alkohol während einer Stunde am Rückflußkühler gekocht. Die Farbe der Lösung und der reichlich daraus ausgeschiedenen Kristalle hat dann tiefdunkelrote Farbe angenommen. Der auf diese Weise in quantitativer Ausbeute und fast halogenfrei gewonnene 1-2-4-p-Tolyläther des Trithiopurpurins wird mit Wasser, Alkohol und Äther ausgewaschen und zweimal aus Pyridin umkristallisiert. Man erhält so lange, rote Nadeln, die bei 218° schmelzen. Der Trithioäther ist unlöslich in Alkohol, ziemlich leicht löslich in Nitrobenzol, Pyridin und Eisessig.

Analyse.

1. 0,0988 g Subst. ergaben 0,1210 g $BaSO_4$
2. 0,1005 g „ „ 0,1220 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
$C_{35}H_{26}O_2S_3 = 574{,}42$	
S = 16,75 %	1. 16,82 %
	2. 16,68 %.

1-2-4-Phenyläther des Trithiopurpurins.



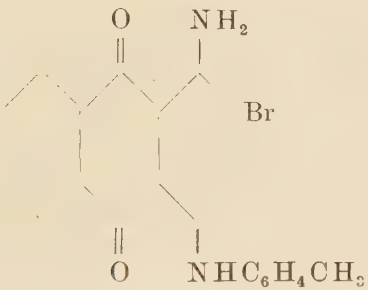
3 g 1-Jod-2-4-Dibromanthrachinon, 1 g Thiophenol und 1 g Ätzkali werden in 100 ccm Alkohol gelöst und eine Stunde lang am Rückflußkühler gekocht. Nach Ablauf dieser Zeit wird der in braunroten Kristallen abgeschiedene Phenyläther abfiltriert und mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen. Er ist schwer löslich in Alkohol, leicht in Pyridin, aus dem man ihn in derben, rotbraunen Tafeln, die bei 179° schmelzen, erhält.

Analyse.

1. 0,0975 g Subst. ergaben 0,1290 g $BaSO_4$
2. 0,1020 g „ „ 0,1353 g $BaSO_4$.

Berechnet:		Gefunden:
	$C_{32}H_{20}O_2S_3$	
S = 18,07 %		1. 18,18 % 2. 18,23 %.

1-Amino-2-Brom-4-p-Toluidoanthrachinon.



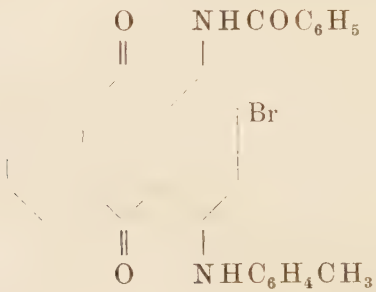
Ein Gemisch von 3 g 1-Amino-2-4-Dibromanthrachinon und 60 g p-Toluidin wird am Rückflußkühler fünf Stunden lang zum Sieden erhitzt. Die anfangs braune Farbe der Lösung ist nach dieser Zeit in eine blaue übergegangen. Nach dem Erkalten wird der erstarrte Kolbeninhalt mit Alkohol aufgenommen. Hierbei geht das Toluidin in Lösung, während das in Alkohol vollkommen unlösliche 1-Amino-2-Brom-4-p-Toluidoanthrachinon beim Abfiltrieren zurückbleibt. Aus dem Filtrat kann man durch Verdampfen des Alkohols den Rest des p-Toluidins zurückgewinnen. Auch durch Auswaschen mit viel warmer verdünnter Salzsäure läßt sich das überschüssige Toluidin entfernen. Der Filterrückstand wird aus Pyridin umkristallisiert und dabei sofort analysenrein in Form blauvioletter, glänzender Nadeln, die bei 230° schmelzen, erhalten. Auch in Eisessig, Nitrobenzol und Schwefelkohlenstoff ist die Verbindung leicht löslich, fast unlöslich dagegen in Alkohol.

Analyse.

1. 0,1325 g Subst. ergaben 0,0606 g AgBr
2. 0,1609 g „ „ 0,0749 g AgBr.

Berechnet:	Gefunden:
$C_{21}H_{15}O_2N_2Br$ = 407,06	
Br = 19,64 %	1. 19,46 %
	2. 19,81 %.

1-Monobenzoylamino-2-Brom-4-p-Toluidoanthrachinon.



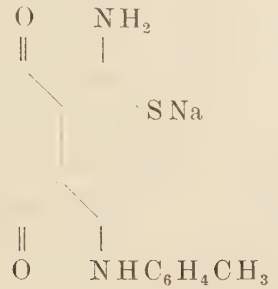
2 g 1-Amino-2-Brom-4-p-Toluidoanthrachinon werden mit wenig Benzoylchlorid kurz aufgekocht, wobei die Farbe der Lösung von blau in rotbraun umschlägt. Aus der erkaltenden Lösung scheiden sich rote Nadeln ab, die in Eisessig schwer, in Alkohol und Äther unlöslich sind. Durch zweimaliges Kristallisieren aus Pyridin wird analysenreines Produkt gewonnen, das bei 259° schmilzt.

Analyse.

1. 0,1317 g Subst. ergaben 0,0485 g AgBr
2. 0,1256 g „ „ 0,0464 g AgBr.

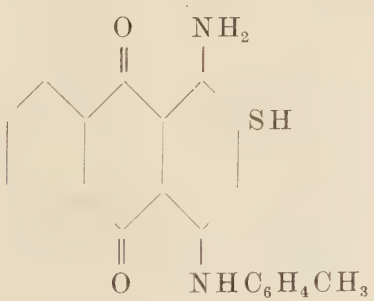
Berechnet:	Gefunden:
$C_{28}H_{19}O_3N_2Br$ = 510,09	
Br = 15,67 %	1. 15,67 %
	2. 15,72 %.

1-Amino-2-Natriummerkaptid-4-p-Toluidoanthrachinon.



8 g 1-Amino-2-Brom-4-p-Toluidoanthrachinon werden mit 10 g kristallisiertem Natriumsulfid und 150 ccm 95%igem Alkohol so lange am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt, bis die entstandene Lösung eine violette, ins Rote spielende Färbung angenommen hat und eine weitere Farbenänderung nicht mehr eintritt. Hierzu ist ungefähr zweistündiges Erhitzen erforderlich. Es wird darauf heiß von nicht gelösten Anteilen filtriert und die so erhaltene Merkaptidlösung sofort zu den nachfolgend beschriebenen Versuchen verwendet. Bei längerem Stehen an der Luft tritt Bildung von Disulfid ein.

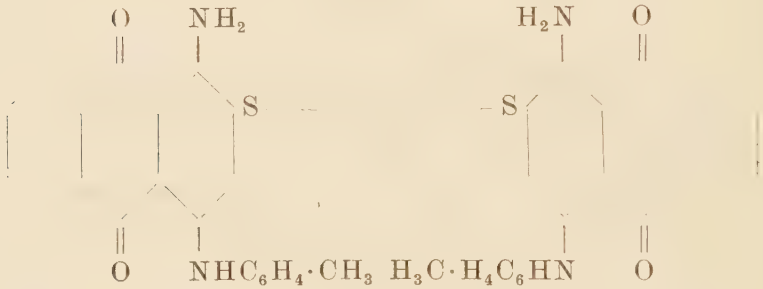
1-Amino-2-Merkaptan-4-p-Toluidoanthrachinon.



Wird die Merkaptidlösung mit Eisessig versetzt, so fällt das freie Merkaptan als dicker, hellblau gefärbter Niederschlag aus, der unter Abschluß der Luft rasch getrocknet, bei 268° schmilzt.

Beim Stehen an der Luft tritt Oxydation zum Disulfid ein.

2-Disulfid des 1-Amino-4-p-Toluidoanthrachinons.



Aus der alkoholischen Lösung des 2-Merkaptids wird das Disulfid dadurch gewonnen, daß man die heiße Lösung so lange mit einer 10%igen Auflösung von Ferricyankalium versetzt, bis eine weitere Fällung nicht mehr eintritt.

Die abfiltrierte und getrocknete Fällung wird durch Ausziehen mit Schwefelkohlenstoff von anhaftendem, nicht oxydiertem Merkaptan befreit und dann aus Pyridin umkristallisiert. Das reine Disulfid, das in den meisten Lösungsmitteln schwer löslich ist, wird in Form kleiner, dunkelblau gefärbter Kristallnädelchen gewonnen, die bei 282° schmelzen.

Analyse.

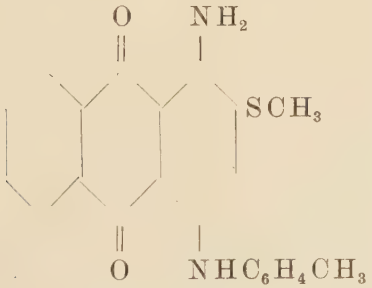
1. 0,1453 g Subst. ergaben 0,1011 g $BaSO_4$
2. 0,1559 g „ „ 0,1001 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
$C_{42}H_{30}O_4N_4S_2 = 718{,}42$	
S = 8,93 %	1. 9,56 %
	2. 8,82 %.

Färbeversuch:

Aus der alkoholischen, mit Wasser verdünnten Merkaptidlösung wird durch Ansäuern mit verdünnter Essigsäure das Merkaptan ausgefällt, dann auf einer Nutsche abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen und in einer Porzellanschale in viel Wasser suspendiert. Mit diesem Färbebade wird ein vorher mit Wasser ausgekochter Wollstreifen zwei Stunden gekocht, wobei sich das Merkaptan als blaues Disulfid auf der Wolle niederschlägt. Die entstandene Färbung läßt sich durch warme Seifenlösung nicht mehr von der Faser ziehen.

2-Thiomethyläther des 1-Amino-4-p-Toluidoanthrachinons.



Die auf die oben beschriebene Weise aus 4 g 1-Amino-2-Brom-4-p-Toluidoanthrachinon gewonnene Merkaptidlösung wird heiß mit einem geringen Überschuß an Jodmethyl versetzt. Es bildet sich sofort ein gut kristallisierter Niederschlag von blauer Farbe. Nach

dem Erkalten hat sich der Methyläther quantitativ abgeschieden. Das durch Auswaschen mit viel Wasser gereinigte Rohprodukt wird einmal aus Nitrobenzol umkristallisiert und bildet dann große, hellglänzende Tafeln von dunkelblauer Farbe, die bei 225° schmelzen. Der reine Thioäther löst sich schwer in Alkohol, dagegen sehr leicht in Eisessig, Pyridin und Nitrobenzol.

Analyse.

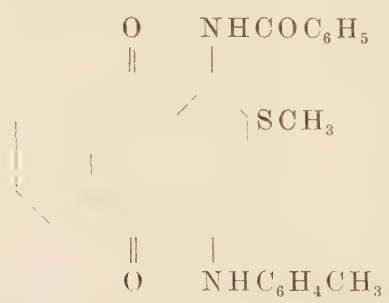
1. 0,1256 g Subst. ergaben 0,0773 g $BaSO_4$
2. 0,1426 g „ „ 0,0894 g $BaSO_4$.

Berechnet: Gefunden:

$C_{22}H_{18}O_2N_2S = 374{,}23$

$S = 8{,}57\,\%$ 1. 8,45 %
2. 8,61 %.

2-Thiomethyläther des 1-Monobenzoylamino-4-p-Toluidoanthrachinons.



Zur Darstellung dieses Stoffes erhitzt man 1 g Thiomethyläther mit wenig Benzoylchlorid so lange auf dem Wasserbade, bis die ursprünglich blaue Farbe der Lösung in reines Rot übergegangen ist. Beim Erkalten kristallisiert ein Teil des Benzoylamins aus, während der in Lösung gebliebene Rest mit Alkohol gefällt

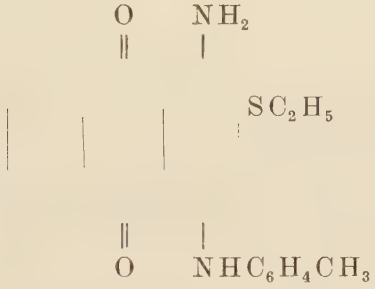
werden muß. Aus Pyridin erhält man braunrote Nadeln, die bei 252° schmelzen.

Analyse.

1. 0,0943 g Subst. ergaben 0,0470 g $BaSO_4$
2. 0,0957 g „ „ 0,0473 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
$C_{29}H_{22}O_3N_2S = 478{,}27$	
S = 6,71%	1. 6,85%
	2. 6,79%.

2-Thioäthyläther des 1-Amino-4-p-Toluidoanthrachinons.



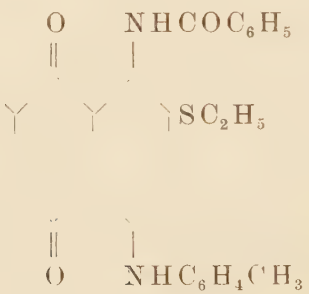
Versetzt man die alkoholische Lösung des 2-Merkaptids in der Wärme mit der berechneten Menge Jodäthyl, so fällt der Thioäthyläther sogleich in fast quantitativer Ausbeute in blauen, tafelförmigen Kristallen aus. Durch Kristallisation aus Nitrobenzol wird er analysenrein gewonnen und schmilzt bei 178°.

Analyse.

1. 0,1491 g Subst. ergaben 0,0885 g $BaSO_4$
2. 0,1127 g „ „ 0,0657 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
$C_{23}H_{20}O_2N_2S = 388{,}25$	
S = 8,26 %	1. 8,15 %
	2. 8,01 %.

2-Thioäthyläther des 1-Monobenzoylamido-4-p-Toluidoanthrachinons.



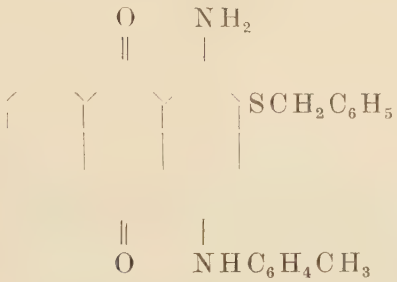
Diese Verbindung wird in derselben Weise wie das Benzoylamin des Thiomethyläthers durch Erhitzen des Thioäthyläthers mit wenig Benzoylchlorid erhalten. Sie bildet, aus Pyridin umkristallisiert, braune Nadeln, die bei 235° schmelzen und in Alkohol und Äther unlöslich sind. Eine Ringschließung zum Phenylthiazol unter Austritt eines Moleküls Alkohol, wie sie bei analog zusammengesetzten Stoffen anderer Anthrachinonderivate beobachtet wurde, trat hier weder bei dem Benzoylamin des 2-Thiomethyläthers noch dem des Thioäthyläthers ein.

Analyse.

1. 0,0990 g Subst. ergaben 0,0483 g $BaSO_4$
2. 0,1147 g „ „ 0,0569 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
$C_{30}H_{24}O_3N_2S = 492{,}28$	
S = 6,52 %	1. 6,70 %
	2. 6,81 %.

2-Thiobenzyläther des 1-Amino-4-p-Toluidoanthrachinons.



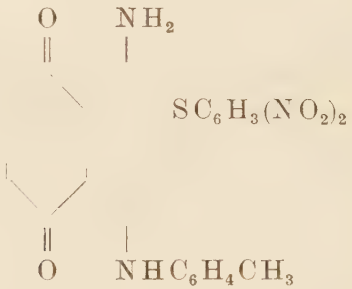
Die heiße Merkaptidlösung wird tropfenweise mit Benzylchlorid versetzt, bis sie zu einem Kristallbrei von ausgeschiedenem Thiobenzyläther erstarrt ist. Es wird abfiltriert, mit viel Wasser und wenig Alkohol und Äther ausgewaschen. Der Thioäther ist in fast allen Lösungsmitteln löslich und wird nach zweimaligem Kristallisieren aus Nitrobenzol rein erhalten. Er bildet dunkelblaue, derbe, tafelförmige Kristalle, die bei 180° schmelzen.

Analyse.

1. 0,1474 g Subst. ergaben 0,0789 g $BaSO_4$
2. 0,1223 g „ „ 0,0647 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
$C_{28}H_{22}O_2N_2S = 450{,}27$	
S = 7,12 %	1. 7,35 %
	2. 7,27 %.

2-Thio-Dinitrophenyläther des 1-Amino-4-p-Toluido-anthrachinons.



Versetzt man die heiße, alkoholische Merkaptidlösung tropfenweise mit einer Auflösung von Dinitrochlorbenzol, so schlägt die Farbe der Lösung von blau in grün um, während sich gleichzeitig eine reichliche Abscheidung eines braun gefärbten Niederschlages bildet. Das abfiltrierte Rohprodukt wird aus Eisessig umkristallisiert und bildet dann kleine, dunkelbraune Nadeln, die bei 180,5° schmelzen.

Analyse.

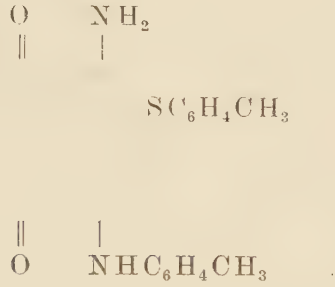
1. 0,1382 g Subst. ergaben 0,0598 g $BaSO_4$
2. 0,1296 g „ „ 0,0525 g $BaSO_4$.

Berechnet: Gefunden:

$C_{27}H_{18}O_6N_4S = 526{,}25$

$S = 6{,}09\,\%$ 1. 5,95 %
2. 5,57 %.

2-Thiotolyläther des 1-Amino-4-p-Toluidoanthrachinons.



2 g 1-Amino-2-Brom-4-p-Toluidoanthrachinon werden mit einer Lösung von 0,5 g p-Thiokresol und 0,3 g Ätzkali in 100 ccm Alkohol eine Stunde am Rückflußkühler gekocht, wobei die Farbe der Lösung unverändert bleibt. Nach dem Erkalten wird der in fast theoretischer Ausbeute in langen, dunkelblau gefärbten Nadeln abgeschiedene Thiotolyläther abfiltriert, mit viel Wasser gewaschen und dann einmal mit Alkohol aufgekocht. Man erhält ihn vollkommen rein durch einmalige Kristallisation aus Pyridin, in dem er ziemlich leicht löslich ist. Der Schmelzpunkt liegt bei 182°. Der gewonnene Stoff ist in Eisessig schwer, in Alkohol und Äther fast unlöslich.

Analyse.

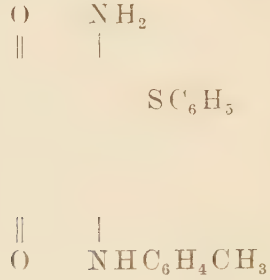
1. 0,1024 g Subst. ergaben 0,0528 g $BaSO_4$
2. 0,1179 g „ „ 0,0629 g $BaSO_4$.

Berechnet: Gefunden:

$C_{28}H_{22}O_2N_2S = 450{,}27$

$S = 7{,}12\%$ 1. 7,08 %
2. 7,13 %.

2-Thiophenyläther des 1-Amino-4-p-Toluidoanthrachinons.



Der Thiophenyläther wird in derselben Weise wie der Thiotolyläther gewonnen durch einstündiges Kochen der berechneten Mengen 1-Amino-2-Brom-4-p-Toluidoanthrachinon, Thiophenol und Ätzkali in alkoholischer Lösung. Er bildet, einmal aus viel Alkohol umkristallisiert, blaue, glänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 164°.

Analyse.

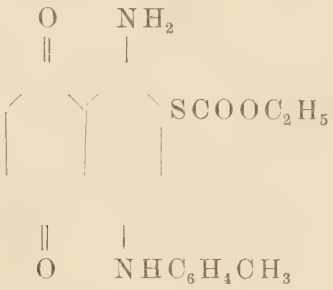
1. 0,1137 g Subst. ergaben 0,0613 g $BaSO_4$
2. 0,1245 g „ „ 0,0662 g $BaSO_4$.

Berechnet: Gefunden:

$C_{27}H_{20}O_2N_2S = 436{,}25$

S = 7,35 % 1. 7,41 %
2. 7,30 %.

2-Thiokohlensäureester des 1-Amino-4-p-Toluido-anthrachinons.



Der Thiokohlensäureester entsteht durch Einwirkung der berechneten Menge Chlorkohlensäureester auf die kalte alkoholische Lösung des 2-Natriummerkaptids. Er fällt sofort fast quantitativ in kristallinischem Zustand. Zur Reinigung kristallisiert man das in fast allen Lösungsmitteln etwas lösliche Rohprodukt aus Aceton um, und gewinnt so kleine, blaue Kristallnadeln, die bei 142° schmelzen.

Analyse.

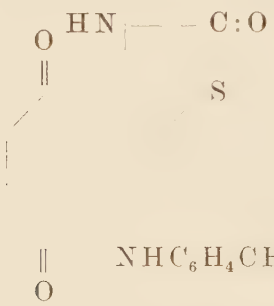
1. 0,1478 g Subst. ergaben 0,0800 g $BaSO_4$
2. 0,1257 g „ „ 0,0687 g $BaSO_4$.

Berechnet: Gefunden:

$C_{24}H_{20}O_4N_2S = 432{,}25$

$S = 7{,}42\%$ 1. 7,44%
2. 7,51%.

1-2-Thiazolon des 1-Amino-4-p-Toluidoanthrachinons.



Diese Verbindung wurde nach zwei Verfahren gewonnen.

1. Kocht man den oben beschriebenen Thiokohlensäureester kurze Zeit mit Eisessig auf, so tritt Verseifung des Esters und Ringschließung durch Wasserabspaltung zwischen der Säure und der in 1-Stellung haftenden Amidogruppe ein.

Aus der erkaltenden Lösung scheidet sich der neue Stoff in kristallisierter Form ab. Der in der Mutterlauge zurückgehaltene Rest wird durch Zusatz von Wasser gefällt.

Aus viel Eisessig oder Pyridin werden blaue, glänzende Nadeln gewonnen, die bei 253° schmelzen.

2. In die aus 2 g 1-Amino-2-Brom-4-p-Toluidoanthrachinon durch Kochen mit alkoholischem Schwefelnatrium erhaltene Merkaptidlösung wird unter guter Kühlung mit Eis während einer Viertelstunde ein gemäßigter Strom von Phosgen eingeleitet. Nach Beendigung der anfangs ziemlich lebhaften Reaktion hat sich das Kondensationsprodukt als blauer, amorpher Niederschlag in reicher Ausbeute abgeschieden. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Pyridin wurde ein reines, bei 253° schmelzendes Produkt erhalten. Das nach

beiden Methoden dargestellte Thiazolon ist in Alkohol und Äther fast unlöslich, löst sich aber reichlicher in Eisessig und Nitrobenzol und besonders leicht in Pyridin.

Analyse.

A. Aus Thiokohlensäureester mit Eisessig erhalten:

1. 0,1112 g Subst. ergaben 0,0657 g $BaSO_4$
2. 0,0957 g „ „ 0,0564 g $BaSO_4$.

B. Aus Natriummerkaptid mit Phosgen erhalten:

3. 0,1190 g Subst. ergaben 0,0710 g $BaSO_4$
4. 0,1170 g „ „ 0,0695 g $BaSO_4$.

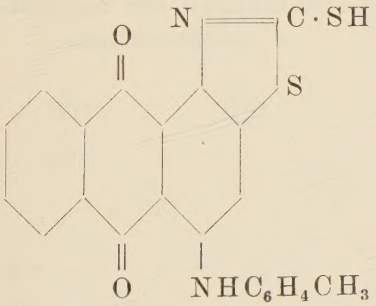
Berechnet: Gefunden:

$C_{22}H_{14}O_3N_2S = 386{,}20$

$S = 8{,}30\,\%$

1. 8,12 %
2. 8,10 %
3. 8,20 %
4. 8,16 %.

Thiazolmerkaptan des 4-p-Toluidoanthrachinons.



Zur Darstellung des Thiazolmerkaptans werden 20 g 1-Amino-2-Brom-4-p-Toluidoanthrachinon mit 20 g Schwefelnatrium in 250 ccm Alkohol zwei Stunden am

Rückflußkühler gekocht, worauf die so erhaltene Merkaptidlösung mit 8 g Schwefelkohlenstoff im Autoklaven zwei Stunden auf 110 bis 120° erhitzt wird. Nach dem Erkalten hat sich ein Teil des entstandenen Thiazolmerkaptans in langen, blauen Nadeln aus der Lösung ausgeschieden. Diese werden abfiltriert und am besten aus Toluol in büschelförmig gruppierten Nadeln erhalten, die bei 259° schmelzen. Das reine Produkt ist schwer löslich in Alkohol und Äther, löst sich aber leicht in Pyridin und Nitrobenzol.

Analyse.

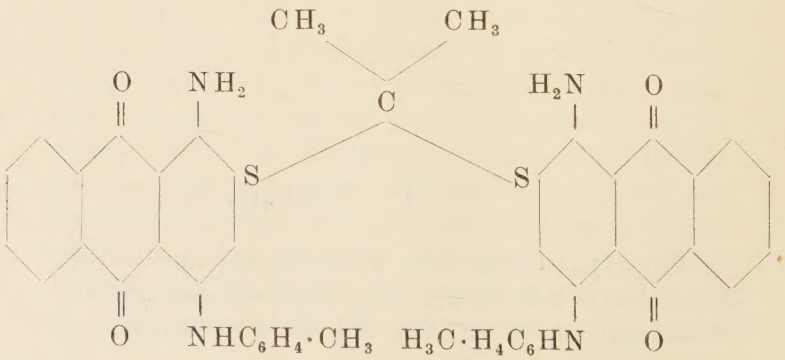
1. 0,0979 g Subst. ergaben 0,1118 g $BaSO_4$
2. 0,1043 g „ „ 0,1195 g $BaSO_4$.

Berechnet: Gefunden:

$C_{22}H_{14}O_2N_2S_2 = 402,27$

S = 15,95 % 1. 15,69 %
2. 15,74 %.

2-Dimethylmerkaptol des 1-Amino-4-p-Toluidoanthrachinons.



Die Lösung von 3 g Merkaptid in 50 ccm absolutem Alkohol wird mit 20 g Aceton versetzt und unter Eiskühlung Salzsäure bis zur Sättigung eingeleitet. Dabei geht das zuerst ausgeschiedene blaue Merkaptan mit grüner Farbe wieder in Lösung. Von dem wenigen, unverändert gebliebenen Merkaptan wird abfiltriert und die Lösung auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft.

Der Rückstand wird nach dem Auswaschen mit Wasser aus Eisessig, worin er leicht löslich ist, umkristallisiert. Das reine Produkt ist schwarz gefärbt und zeigt undeutliche, kristallinische Beschaffenheit. Es schmilzt bei 202°.

Analyse.

1. 0,1350 g Subst. ergaben 0,0855 g $BaSO_4$
2. 0,1464 g „ „ 0,0915 g $BaSO_4$.

Berechnet: Gefunden:

$C_{45}H_{36}O_4N_4S_2 = 760{,}47$

$S = 8{,}43\%$ 1. 8,70%
2. 8,59%.

Vorliegende Arbeit wurde im Chemischen Laboratorium der naturwissenschaftlich-mathem. Fakultät ausgeführt.

Es sei mir gestattet Herrn Privatdozent Dr. Lenhard, dem ich die Anregung zu dieser Arbeit und deren wohlwollende Förderung verdanke, sowie Herrn Professor Dr. Gattermann, meinem hochverehrten Lehrer, meinen aufrichtigen Dank auszusprechen.